

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-255894

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 G 69/44		C 0 8 G 69/44	
C 0 8 L 55/02		C 0 8 L 55/02	
101/00		101/00	
C 0 9 K 3/16	1 0 6	C 0 9 K 3/16	1 0 6 B
			1 0 6 E
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-342501	(71) 出願人	000168414 荒川化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月2日	(72) 発明者	東野 哲二 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-364880	(72) 発明者	竹内 秀治 大阪市城東区今福南3丁目4番33号荒川化学工業株式会社研究所内
(32) 優先日	平9(1997)12月18日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリエーテルエステルアミド、帯電防止剤および熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 新規なポリエーテルエステルアミドを帯電防止剤として用いることにより、機械的物性を維持しつつ、制電特性を効率的に向上した熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) アミノカルボン酸、ラクタムおよびジアミンとジカルボン酸から合成される塩から選ばれる少なくとも1種のアミド形成成分、(b) ポリオキシアルキレングリコールおよび(c) ジカルボン酸を含む成分を反応させて得られる還元粘度が0.5~4(0.5重量%ギ酸溶液、25℃)のポリエーテルエステルアミドであって、前記(c)ジカルボン酸として炭素数21~42のジカルボン酸を含むことを特徴とするポリエーテルエステルアミド。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) アミノカルボン酸、ラクタムおよびジアミンとジカルボン酸から合成される塩から選ばれる少なくとも1種のアミド形成成分、(b) ポリオキシアルキレングリコールおよび(c) ジカルボン酸を含む成分を反応させて得られる還元粘度が0.5～4(0.5重量%ギ酸溶液、25℃)のポリエーテルエステルアミドであって、前記(c) ジカルボン酸として炭素数21～42のジカルボン酸を含むことを特徴とするポリエーテルエステルアミド。

【請求項2】 (a) アミノカルボン酸、ラクタムおよびジアミンとジカルボン酸から合成される塩から選ばれる少なくとも1種のアミド形成成分、(b) ポリオキシアルキレングリコール、(c) ジカルボン酸および(d) 水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれるいずれか少なくとも1種の官能基を分子中に少なくとも3個有する化合物を含む成分を反応させて得られる還元粘度が0.5～4(0.5重量%ギ酸溶液、25℃)のポリエーテルエステルアミドであって、前記

(c) ジカルボン酸として炭素数21～42のジカルボン酸を含むことを特徴とするポリエーテルエステルアミド。

【請求項3】 (a) アミド形成成分が、炭素原子数6以上の化合物である請求項1または2記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項4】 (b) ポリオキシアルキレングリコールが、ポリオキシエチレングリコールである請求項1、2または3記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項5】 (b) ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が200～6000である請求項1、2、3または4記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項6】 (c) ジカルボン酸として用いる炭素数21～42のジカルボン酸が、ダイマー酸および/または水添ダイマー酸である請求項1、2、3、4または5記載のポリエーテルエステルアミド。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載のポリエーテルエステルアミドを用いてなる帯電防止剤。

【請求項8】 熱可塑性樹脂および請求項5記載の帯電防止剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項9】 熱可塑性樹脂100重量部に対し帯電防止剤1～40重量部を配合してなる請求項8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項10】 熱可塑性樹脂が、ABS系樹脂である請求項7または8記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はポリエーテルエステルアミド、当該ポリエーテルエステルアミドを用いてなる帯電防止剤および当該帯電防止剤を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミドをハードセグメント、ポリオキシアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエーテルエステルアミドは工業材料、特に静電気による障害を防止する目的で熱可塑性樹脂の帯電防止剤として広く用いられている。かかる帯電防止剤を配合した熱可塑性樹脂組成物は、その樹脂組成物の機械的物性(引張り特性、曲げ弾性、耐衝撃強度等)等の特性やその成形物の用途に応じて、射出成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形などの各種の成形方法により成形され、各種用途に用いられている。

【0003】こうした帯電防止剤を配合した熱可塑性樹脂組成物は、帯電防止剤により制電特性が付与されるものの、より制電性を向上させるためにはより帯電防止剤の添加量を増やす必要があった。しかし、帯電防止剤の添加量を増やすと本来的に有する熱可塑性樹脂組成物の機械的物性を損なう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規なポリエーテルエステルアミドを帯電防止剤として用いることにより、機械的物性を維持しつつ、制電特性を効率的に向上した熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂組成物の帯電防止剤として用いるポリエーテルエステルアミドを構成するジカルボン酸として、炭素数21～40のジカルボン酸、殊にダイマー酸および/または水添ダイマー酸を用いることによって、上記課題を悉く解決しうることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(a) アミノカルボン酸、ラクタムおよびジアミンとジカルボン酸から合成される塩から選ばれる少なくとも1種のアミド形成成分、(b) ポリオキシアルキレングリコールおよび

(c) ジカルボン酸を含む成分を反応させて得られる還元粘度が0.5～4(0.5重量%ギ酸溶液、25℃)のポリエーテルエステルアミドであって、前記(c) ジカルボン酸として炭素数21～42のジカルボン酸を含むことを特徴とするポリエーテルエステルアミド；

(a) アミノカルボン酸、ラクタムおよびジアミンとジカルボン酸から合成される塩から選ばれる少なくとも1種のアミド形成成分、(b) ポリオキシアルキレングリコール、(c) ジカルボン酸および(d) 水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれるいずれか少なくとも1種の官能基を分子中に少なくとも3個有する化合物を含む成分を反応させて得られる還元粘度が0.5～4(0.5重量%ギ酸溶液、25℃)のポリエーテルエステルアミドであって、前記(c) ジカルボン酸として炭素数21～42のジカルボン酸を含むことを特徴とす

るポリエーテルエステルアミド；当該ポリエーテルエステルアミドを用いてなる帯電防止剤、熱可塑性樹脂および前記帯電防止剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明ではポリエーテルエステルアミドを構成する（a）アミド形成成分として、アミノカルボン酸（a1）、ラクタム（a2）およびジアミンとジカルボン酸から合成される塩（a3）から選ばれる少なくとも1種を用いる。これら（a）アミド形成成分は各種のものを使用できるが、炭素原子数6以上の化合物を用いるのが好ましい。たとえば、アミノカルボン酸（a1）としてはω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノペルゴン酸、ω-アミノアブリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などが挙げられる。ラクタム（a2）としては、カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウロラクタムなどが挙げられる。ジアミンとジカルボン酸から合成される塩（a3）としてはヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などが挙げられる。これらアミド形成成分（a）のなかでもラクタム（a2）が好ましく、特にカプロラクタムが好ましい。

【0008】（b）ポリオキシアルキレングリコールとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等の各種アルキレンオキシサイドの付加重合物を使用できる。（b）ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、たとえば、ポリオキシエチレングリコール、ポリ（1, 2-オキシプロピレン）グリコール、ポリ（1, 3-オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシヘキサメチレン）グリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキシサイドのブロックまたはランダム共重合体、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体、ビスフェノール類のアルキレンオキシサイド付加物などが挙げられる。これら（b）ポリオキシアルキレングリコールのなかでも、各種熱可塑性樹脂に対する帯電防止性に優れることからポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のアルキレンオキシサイド付加物が好ましく、特にポリオキシエチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキシサイド重付加物が好ましい。

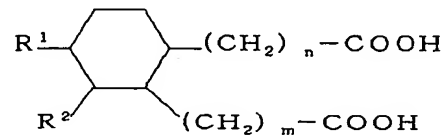
【0009】これら（b）ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は200～60000程度のものが好ましい。（b）ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が低くなるに従いポリエーテルエステルアミドの熱可塑性エラストマーとしての弾性が小さくなる傾向があることから、（b）ポリオキシアルキレングリコ

ールの数平均分子量は300以上とするのがより好ましい。一方、（b）ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量が高くなるに従ってポリエーテルエステルアミドが硬くなる傾向があり、また製造に長時間を要するため（b）ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は3000以下とするのがより好ましい。

【0010】（c）ジカルボン酸としては、炭素数21～40のジカルボン酸を用いる。炭素数21～40のジカルボン酸は、特に制限されないが、なかでもダイマー酸および／または水添ダイマー酸を使用するのが好ましい。ダイマー酸とは不飽和脂肪酸の二量体であり、水添ダイマー酸とはダイマー酸のオレフィン性二重結合を水素化してなる化合物をいう。水添ダイマー酸としては、たとえば、一般式（1）：

【0011】

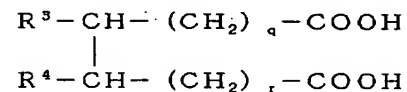
【化1】



【0012】（式中、R¹およびR²はいずれもアルキル基であり、かつR¹およびR²に含有される各炭素数ならびにnおよびmとの合計が28であるとの条件を満足するものである。）で表される化合物および／または一般式（2）：

【0013】

【化2】



【0014】（式中、R³およびR⁴はいずれもアルキル基であり、かつR³およびR⁴に含有される各炭素数ならびにqおよびrとの合計が32であるとの条件を満足するものである。）で表される化合物があげられる。本発明の水添ダイマー酸としては一般式（1）において、R¹がヘキシル基、R²がオクチル基、nおよびmがいずれも7を示す化合物および／または一般式（2）において、R³がオクチル基、R⁴がノニル基であり、qが8、rが7を示す化合物が好ましい。

【0015】本発明の（c）ジカルボン酸は、その全量が炭素数21～40のジカルボン酸であってもよく、ジカルボン酸の一部として前記炭素数21～40のジカルボン酸を含んでいてもよい。制電性を向上させるには、得られるポリアミドエラストマーの5～30重量%が炭素数21～40のジカルボン酸であるのが好ましい。さらには、炭素数21～40のジカルボン酸の使用量は、ポリアミドエラストマーの8重量%以上、また28重量%以下とするのがより好ましい。

【0016】前記炭素数21～40のジカルボン酸と併

用できるジカルボン酸は特に制限されず、各種のものを使用できる。たとえば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、およびこれらの無水物等があげられる。

【0017】本発明のポリエーテルエステルアミドは、前記（a）成分、（b）成分および（c）成分を含む成分を反応させて得られる。（a）成分および（c）成分はハードセグメントであるポリアミドとして、（b）成分はソフトセグメントとしてポリエーテルエステルアミド中に導入される。ハードセグメントが少なくなると耐熱性や機械的強度が弱くなり、この場合にはソフトセグメントが多くなり融点が低くなってブロッキングを生じる傾向がある。逆にハードセグメントが多くなると柔軟性が低下し、この場合にはソフトセグメントが少なくなると室温でゴム弾性を示さず硬くなる傾向がある。これらを考慮すれば（a）成分、（b）成分および（c）成分の各成分の使用割合は、（a）成分、（b）成分および（c）成分の合計を100重量部とした場合、ハードセグメント（（a）成分および（c）成分の合計）20～80重量部程度、ソフトセグメント（（b）成分）20～80重量部程度とするのが好ましい。特に、ハードセグメントは40重量部以上（ソフトセグメント60重量部以下）が好ましく、70重量部以下（ソフトセグメント30重量部以上）が好ましい。なお、（a）成分として、たとえば、カプロラクタムを用いた場合は、その一部が未反応のまま残存するためポリエーテルエステルアミド中に導入される所望量より多く使用するのがよい。

【0018】また、本発明のポリエーテルエステルアミドは、前記（a）成分、（b）成分および（c）成分に加えて、（d）水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれるいずれか少なくとも1種の官能基を分子中に少なくとも3個有する化合物を原料として加えることができる。かかる（d）成分の官能基は、ポリエーテルエステルアミドを構成する上記各成分の末端にある官能基と反応する官能基である。（d）成分を使用することにより、得られるポリエーテルエステルアミド中に架橋構造が導入され、機械的物性の観点から必要とされる目標重合度に達するに要する重合時間が短縮される。

（d）成分を加えない場合に比較して、200℃以上も的高温下での減圧保持時間が短縮されるので、製品であるポリエーテルエステルアミド自体の黄系着色を大幅に改善できる。

【0019】（d）成分としては、たとえば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の低

分子ポリオール、またポリオキシエチレングリセリルエーテル等の前記低分子ポリオールにアルキレンオキサイドを付加した化合物等の各種のポリオール類；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等のポリカルボン酸類が挙げられる。これら（d）成分のなかでも持続型帯電防止性の向上の点からポリオキシアルキレングリセリルエーテル等の低分子ポリオールにアルキレンオキサイドを付加した化合物が好ましい。また（d）成分の上記官能基の数は、好ましくは3～10個である。

【0020】（d）成分の使用量は、上記（a）成分、（b）成分および（c）成分の合計100重量部に対して、10重量部程度以下が好ましい。（d）成分が多すぎるとゲル化するおそれがあるため、5重量部以下とするのがより好ましい。（d）成分の機能を発揮し、ポリエーテルエステルアミドの分子量を大きくするには、0.001重量部以上、さらには0.002重量部以上使用するのが好ましい。

【0021】本発明のポリエーテルエステルアミドの製造方法は、特に制限はされず、二段階反応または同時反応のいずれの方法も採用できる。二段階反応を採用する場合は、まず（a）成分および（c）成分を仕込み、通常150～300℃程度（好ましくは200～280℃）の反応温度で、通常2～24時間程度反応して、両末端にカルボキシル基を有するポリアミドオリゴマーを合成した後、末端カルボキシル基に対し所定量の（b）成分および触媒、必要により（d）成分を加えて同温度でさらに反応させる。また、同時反応を採用する場合は（a）成分、（b）成分、（c）成分および触媒、必要により（d）成分を一括に仕込み、二段階反応と同様の条件で反応させる。なお、いずれの方法による場合にも、（a）成分として、たとえば、カプロラクタムを用いた場合には、その一部が未反応のまま反応系内に残存するため、反応終了後に加熱状態のまま減圧下に除去する。得られるポリエーテルエステルアミドの重合度をあげようとする場合は、未反応カプロラクタムを除去した後、減圧下に150～350℃で後重合することもできる。

【0022】上記製造方法に用いられる触媒としては各種のものを使用できる。たとえば、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒、モノブチルスズオキサイド等のスズ系触媒、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、テトラブチルジルコネート等のジルコニウム系触媒、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニル等のジルコニル系触媒、酢酸亜鉛等の亜鉛系触媒等があげられる。触媒の使用量は、通常、前記（a）成分、（b）成分および（c）成分の合計重量の0.01～5重量%程度である。

【0023】なお、反応に際しては得られるポリエーテルエステルアミドの熱安定性を高めるために酸化防止剤等を加えることができる。かかる添加剤は反応終了後に得られたポリエーテルエステルアミドに加えてもよい。

酸化防止剤としては、たとえば、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)プロピオネート〕、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナミド)、1,6-ヘキサジオールビス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)プロピオネート〕、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニルホスファイト等のフェノール系酸化防止剤、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイ、の有機リン系化合物、N,N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等のアミン類、ジラウリルチオジプロピオネート等のイオウ化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、ヨウ素化合物等があげられる。

【0024】こうして得られる本発明のポリエーテルエステルアミドは、還元粘度が0.5~4(0.5重量%ギ酸、25℃)を有するものである。ポリエーテルエステルアミドの還元粘度は、これを帯電防止剤として用いて得られた熱可塑性樹脂組成物の衝撃強度を損なわないようにするには、1以上とするのが好ましい。熱可塑性樹脂組成物中での分散性の点から3以下とするのが好ましい。

【0025】本発明のポリエーテルエステルアミドは各種用途に使用できる。特に、熱可塑性樹脂の帯電防止剤として有用である。本発明のポリエーテルエステルアミドが配合された熱可塑性樹脂組成物には、帯電防止性が付与されるとともに、引張り伸びが向上する。熱可塑性樹脂としては、各種のものがあげられる。たとえば、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂およびこれらの樹脂を主構成成分とする樹脂アロイや強化樹脂組成物などがあげられる。

【0026】これら熱可塑性樹脂のなかでも本発明のポリエーテルエステルアミドは、特に、制電効果と熱可塑性樹脂組成物の機械的物性のバランスの点から、ポリスチレン系樹脂の帯電防止剤として有用である。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン(PS樹脂)、ゴム変性ポリスチレン(HIPS樹脂)、スチレン・アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)、スチレン・メチルメタクリレート共重合体(MS樹脂)、スチレン・ゴム質重合体・アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂組成物、ACS樹脂)、

スチレン・ゴム質重合体・メチルメタクリレート共重合体(MBS樹脂、MABS樹脂)などがあげられる。本発明の帯電防止剤は、これらスチレン系樹脂のなかでも殊にABS樹脂への適用が好適である。

【0027】熱可塑性樹脂に対する帯電防止剤(ポリエーテルエステルアミド)使用量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し1~40重量部程度である。帯電防止剤の使用量は、制電性の点から2重量部以上とするのが好ましい。また、使用量が多くなるに従って、樹脂組成物が柔軟になり機械的性質が劣る傾向があることから、35重量部以下とするのが好ましい。

【0028】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、帯電防止効果を向上させるため、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化合物を添加することもできる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化合物としては、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウムなどが挙げられる。これらのなかでも、塩化リチウム、塩化カリウムが好ましい。アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化合物は、ポリエーテルエステルアミドを製造する際に、反応系中に存在させてもよい。

【0029】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、帯電防止効果を向上させるため、他の帯電防止剤、熱可塑性樹脂とポリエーテルエステルアミドの相溶剤、各種界面活性剤を添加できる。さらに、種々の用途に応じて、顔料、染料、充填剤、核剤、滑剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤等の添加剤を任意に配合できる。

【0030】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記各成分を配合し、熔融することにより得られる。配合・混練方法には特に制約はなく、通常の方法を適用できる。すなわち、リボンブレンダー、ヘシェルミキサー、タンブラーブレンダーなどで上記成分を所定配合率で混合したものを、単軸もしくは二軸スクリュウ押出機、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダーなどで熔融混練する方法、所謂「ストレートコンパンド方式」が適当である。なお、混練に際しての加熱温度は対象とする熱可塑性樹脂の種類によって異なり、150℃~300℃の範囲で制御されるが、本発明による樹脂組成物は、熔融流動性が向上しているため、熱可塑性樹脂のみを加工する通常の温度よりは10~30℃程度低い温度が適当である。さらには、例えば熱可塑性樹脂と同種または異種である熱可塑性樹脂を基材として、それに本発明のポリエーテルエステルアミド、添加剤等を最終の所定配合率よりも高濃度に配合し熔融混練した組成物を前以って調製し、次いで該組成物を熱可塑性樹脂で所定配合率までドライブレンドで希釈して射出成形するなどの所謂「マスターバッチ方式」をも適用できる。

【0031】得られた熱可塑性樹脂組成物は熔融流動性

10

20

30

40

50

に優れており、例えば射出成形、押出成形、圧縮成形、カレンダー成形、回転成形などの各種の成形方法により成形され、自動車用部品、家電機器部品情報事務機器部品、ハウジング部材、光学機器部材、家庭用雑貨品、工業用部材、包装流通部材などの制電性の要求される各種分野で利用に供される。

【0032】

【発明の効果】本発明のポリエーテルエステルアミドを用いた帯電防止剤は、熱可塑性樹脂組成物の制電特性を向上させる。また、熱可塑性樹脂組成物の機械的物性を維持しつつ、制電特性を効率的に向上でき、引張り伸びに係わる機械的特性の向上も可能である。さらに、ポリエーテルエステルアミドの構成成分として架橋性成分を使用することにより、ポリエーテルエステルアミドの生産性を向上でき、熱可塑性樹脂組成物の黄系着色を大幅に改善できる。

【0033】

【実施例】以下に、実施例および比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。

【0034】実施例1

ε-カプロラクタム1249.4g(11.04モル)、水添ダイマー酸(ユニケマ製, PRIPOL 1010, 酸価194KOHmg/g)347g(0.6モル)、数平均分子量2000のポリエチレングリコール1200g(0.6モル)、炭酸ジルコニル3.34g及びイルガノックス1010(チバガイギー社製)14.6gを5リットルの反応容器に仕込み窒素気流中250℃で5時間保温した。その後、徐々に減圧して未反応のε-カプロラクタムを除去し、さらに1Torrにて反応を行った。6時間反応後、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0035】実施例2

ε-カプロラクタム1094.5g(9.67モル)、水添ダイマー酸(ユニケマ製, PRIPOL 1010, 酸価194KOHmg/g)462.7g(0.80モル)、数平均分子量1500のポリエチレングリコール1200g(0.8モル)、炭酸ジルコニル3.34g及びイルガノックス1010(チバガイギー社製)14.6gを5リットルの反応容器に仕込み窒素気流中250℃で5時間保温した。その後、徐々に減圧して未反応のε-カプロラクタムを除去し、さらに1Torrにて反応を行った。6時間反応後、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0036】実施例3

ε-カプロラクタム784.5g(6.93モル)、水

添ダイマー酸(ユニケマ製, PRIPOL 1010, 酸価194KOHmg/g)、694g(1.2モル)、数平均分子量1000のポリエチレングリコール1200g(1.2モル)、炭酸ジルコニル3.34g及びイルガノックス1010(チバガイギー社製)14.6gを5リットルの反応容器に仕込み窒素気流中250℃で5時間保温した。その後、徐々に減圧して未反応のε-カプロラクタムを除去し、さらに1Torrにて反応を行った。6時間反応後、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0037】実施例4

ε-カプロラクタム1094.5g(9.67モル)、水添ダイマー酸(ユニケマ製, PRIPOL 1010, 酸価194KOHmg/g)462.7g(0.80モル)、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(数平均分子量1500)1200g(0.8モル)、炭酸ジルコニル3.34g及びイルガノックス1010(チバガイギー社製)14.6gを5リットルの反応容器に仕込み窒素気流中250℃で5時間保温した。その後、徐々に減圧して未反応のε-カプロラクタムを除去し、さらに1Torrにて反応を行った。6時間反応後、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0038】実施例5

ε-カプロラクタム1094.5g(9.67モル)、水添ダイマー酸(ユニケマ製, PRIPOL 1010, 酸価194KOHmg/g)462.7g(0.80モル)、数平均分子量1500のポリエチレングリコール1200g(0.8モル)、分子量450のポリオキシエチレングリセリルエーテル3.7g(0.008モル)、炭酸ジルコニル3.34g及びイルガノックス1010(チバガイギー社製)14.6gを5リットルの反応容器に仕込み窒素気流中250℃で5時間保温した。その後、徐々に減圧して未反応のε-カプロラクタムを除去し、さらに1Torrにて反応を行った。4時間反応後、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0039】比較例1

実施例2において、水添ダイマー酸の代わりにアジピン酸(同モル数)を使用したこと以外は実施例2と同様の方法で反応を行い、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0040】比較例2

実施例4において、水添ダイマー酸の代わりにテレフタル酸(同モル数)を使用したこと以外は実施例4と同様

の方法で反応を行い、粘調で僅かに黄色の透明な樹脂を得た。得られたポリエーテルエステルアミドの組成を表1に、還元粘度、色調、融点、酸価を表2に示す。

【0041】

【表1】

	(a) 成分	(b) 成分	(c) 成分	(d) 成分	HS/SS (重量比)
実施例1	ε-カプロラクタム	PEG2000	水添ダイマー酸	—	50/50
実施例2	ε-カプロラクタム	PEG1500	水添ダイマー酸	—	50/50
実施例3	ε-カプロラクタム	PEG1000	水添ダイマー酸	—	50/50
実施例4	ε-カプロラクタム	BIS-A-30EO	水添ダイマー酸	—	50/50
実施例5	ε-カプロラクタム	PEG1500	水添ダイマー酸	G-450	50/50
比較例1	ε-カプロラクタム	PEG1500	アジピン酸	—	50/50
比較例2	ε-カプロラクタム	BIS-A-30EO	テレフタル酸	—	50/50

【0042】表1中、PEG2000は数平均分子量2000のポリエチレングリコールを、PEG1500は数平均分子量1500のポリエチレングリコールを、PEG1000は数平均分子量1000のポリエチレングリコールを、BIS-A-30EOはビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（数平均分子量1500、日曹油化（株）製）を、G-450は分子量450のポリオキシエチレングリセリルエーテル（日本油脂（株）製）を示す。また、HS/SSとはポリエーテルエステルアミド中の（a）成分および（c）成分（ハードセグメント：HS）と（b）成分（ソフトセグメント：S）の割合（重量比）を示す。

【0043】

【表2】

	還元粘度 (η_{sp}/c)	色調	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	酸価 (mgKOH/g)
実施例1	1.98	25	203	1.0
実施例2	2.02	30	190	1.5
実施例3	1.99	32	180	1.3
実施例4	1.81	35	200	1.2
実施例5	1.90	22	205	1.2
比較例1	1.90	40	200	1.3
比較例2	1.75	38	203	0.8

【0044】還元粘度：100mlメスフラスコにポリエーテルエステルアミド0.5gおよびギ酸（和光純薬（株）製、0.5重量%溶液となるように）を加えた後、恒温槽（25 $^{\circ}\text{C}$ ）で3時間静置して溶液を調製したのち、ウペローデ粘度計（粘度計定数0.03）にて溶液の降下時間をストップウォッチで測定した。なお、ブランクとしてギ酸のみの降下時間も測定した。以下の計算式から、還元粘度を求めた。還元粘度（ η_{sp}/c ）＝（サンプルの降下時間（秒）－ギ酸の降下時間（秒））／（ギ酸の降下時間（秒）×0.5）

【0045】色調：色差計（日本電色（株）製：SZ-Σ80）を用い、サンプル形状：ペレット（No. 2）、測定法：反射法の測定条件で測定した。

40

*

*【0046】融点：DSC法により、測定範囲：室温～250 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度10 $^{\circ}\text{C}$ /分の測定条件で測定し、ピークトップ値を融点とした。セイコー電子（株）製：DSC2230を使用。

【0047】酸価：ポリエーテルエステルアミド（サンプル）2gを100ml三角フラスコに秤取り、ベンジルアルコール40mlを加え160 $^{\circ}\text{C}$ で加熱溶解した後、0.1モル/リットル水酸価カリウム溶液（アルコール性）で滴定し、以下の計算式から求めた。指示薬：フェノールフタレイン。酸価（ mgKOH/g ）＝（滴定量（ml）×5.611×ファクタ）／サンプル量（g）

10

【0048】実施例6～12、比較例3～5

上記実施例または比較例で得られたポリエーテルエステルアミドとABS樹脂を、表3に示すような割合で混練し射出成形機を用いて試験片を作成した（シリンダー温度230 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度60 $^{\circ}\text{C}$ で成形）。得られた試験片について、引張り特性（ASTM D638）および表面固有抵抗値（ASTM D257）を測定した。評価結果を表4に示す。

【0049】

【表3】

	樹脂組成物		
	ポリエーテルエステルアミド	ABS樹脂	
	種類	重量部	重量部
実施例6	実施例1	10	90
実施例7	実施例2	10	90
実施例8	実施例2	30	70
実施例9	実施例2	5	95
実施例10	実施例3	10	90
実施例11	実施例4	10	90
実施例12	実施例5	10	90
比較例3	比較例1	10	90
比較例4	比較例1	30	70
比較例5	比較例2	10	90

【0050】

【表4】

	引張り特性 引張り強さ (kg/cm^2)	表面固有抵抗値（ Ω ）	
		成形直後	洗浄後
実施例6	460	2×10^{10}	3×10^{10}
実施例7	460	2×10^{10}	3×10^{10}
実施例8	440	2×10^9	3×10^9
実施例9	460	6×10^{11}	7×10^{11}
実施例10	470	4×10^{10}	6×10^{10}
実施例11	480	1×10^{10}	2×10^{10}
実施例12	470	1×10^{10}	2×10^{10}
比較例3	480	6×10^{11}	7×10^{11}
比較例4	420	2×10^{10}	4×10^{10}
比較例5	470	8×10^{11}	9×10^{11}

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

//(C 08 L 101/00

77:12)